

DP-1060 US

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-534400

(P2004-534400A)

(43) 公表日 平成16年11月11日 (2004. 11. 11)

(51) Int. Cl.⁷H01L 21/312
C23C 16/42

F I

H01L 21/312
C23C 16/42

C

テーマコード (参考)

4K030
5F058

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2003-511297 (P2003-511297)
 (86) (22) 出願日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年12月25日 (2003. 12. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2002/001238
 (87) 国際公開番号 W02003/005429
 (87) 国際公開日 平成15年1月16日 (2003. 1. 16)
 (31) 優先権主張番号 2001/38050
 (32) 優先日 平成13年6月29日 (2001. 6. 29)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, RU, US

(71) 出願人 500345478
 ポステック・ファウンデーション
 大韓民国、キョンサンブクドー 790
 -784、ボハンシ、ナムグ、ヒョジ
 ャードン、サン 31
 (74) 代理人 100058479
 弁理士 鈴江 武彦
 (74) 代理人 100091351
 弁理士 河野 哲
 (74) 代理人 100088683
 弁理士 中村 誠
 (74) 代理人 100108855
 弁理士 蔵田 昌俊
 (74) 代理人 100075672
 弁理士 峰 隆司

最終頁に続く

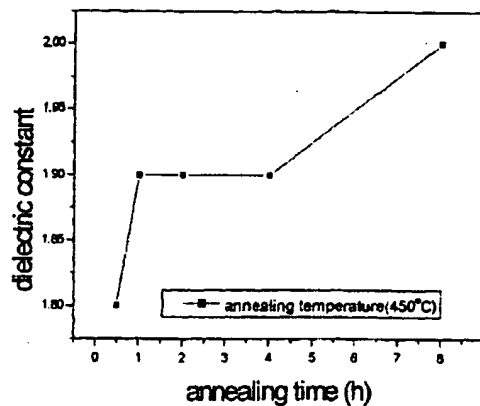
(54) 【発明の名称】 低誘電常数薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低い誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド (SiCO:H) 薄膜の提供。

【解決手段】 酸素含有気体プラズマと共に、少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物、又は飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合物を用いて、化学蒸着によって、低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド (SiCO:H) 薄膜を製造する。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素含有気体プラズマと共に、少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物、又は飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合物を用いて化学蒸着を行うことを含む、低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド(SiCO:H)薄膜を製造する方法。

【請求項 2】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合比が 1 : 0.1 ~ 1 : 10 の比率であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

10

少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、1, 3, 5-トリビニル-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、アリルジメトキシシラン、エチニルトリメチルシラン、エチニルトリエチルシラン、及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がビニルトリメチルシラン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルジメチルシラン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシシラン、及びエチニルトリメチルシランからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がトリメチルシラン、トリエチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビストリメチルシリルメタン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、1, 3, 5-トリビニル-1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、アリルジメトキシシラン、エチニルトリメチルシラン、エチニルトリエチルシラン、及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がテトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、及びテトラメチルシクロテトラシロキサンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

不飽和炭化水素が $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{HFC}=\text{CFH}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{HFC}=\text{C}=\text{CFH}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{FC}\equiv\text{CH}$, $\text{FC}\equiv\text{CF}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{HClC}=\text{CClH}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{HClC}=\text{C}=\text{CClH}$, $\text{ClC}\equiv\text{CH}$, $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, $\text{Br}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{HBrC}=\text{CBrH}$, $\text{B}_2\text{C}_2=\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{HBrC}=\text{C}=\text{CBrH}$, $\text{BrC}\equiv\text{CH}$, $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$, $\text{I}_2\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{HIC}=\text{CIH}$, $\text{I}_2\text{C}=\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{HIC}=\text{C}=\text{CIH}$, $\text{IC}\equiv\text{CH}$, 及び $\text{IC}\equiv\text{CI}$ からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

不飽和炭化水素が $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 又は $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

酸素含有気体が O_2 、 N_2O 、 O_3 、 H_2O_2 、 CO_2 、 H_2O 及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

薄膜を $100 \sim 500^\circ C$ 範囲の温度で $0.5 \sim 8$ 時間熱処理することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法により製造された低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド($SiCO:H$)薄膜。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド($SiCO:H$)薄膜を製造するための改善されたプラズマ化学蒸着(CVD)方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ULSI (ultra-large-scale integrated: 超高密度集積)回路に用いられる電子素子の大きさの縮小に伴い、層内及び/又は層間の高いキャパシタンスによるシグナル遅延が問題になっている。従って、既存の二酸化シリコン(silicon dioxide; SiO_2)又はフッ素化酸化シリコン(fluorinated silicon oxide; $SiOF$)より低い誘電常数(k)をもつ物質の開発が要望されている。

20

【0003】

米国特許第 6, 147, 009 号には、平行平板型プラズマエンハンスド化学蒸着チャンバー内で酸素の添加有無に関わらず、 Si 、 C 、 O 、及び H の原子を含有する前駆体気体を反応させることによって製造された低誘電常数を有する物質が記載されており、前記前駆体は $1, 3, 5, 7$ -テトラメチルシクロテトラシロキサン(TMCTS, $C_4H_{10}O_4Si_4$)、テトラエチルシクロテトラシロキサン($C_8H_{24}O_4Si_4$)又はデカメチルシクロペンタシロキサン($C_{10}H_{30}O_5Si_5$)のような環状構造を有する分子である。しかし、前記特許に記述された薄膜の誘電常数は $3.3 \sim 4.0$ と依然と高い。前記物質の誘電常数をさらに低めるために、米国特許第 6, 312, 793 号では 2 つ以上の相からなる低誘電体が提示されている。しかし、多相(multi-phase)物質は依然と 3.2 より大きい k 値を有する。

30

【0004】

それで、本発明者等は既存の物質より低い誘電常数を有する新規物質を開発することによって、本発明を完成するに至った。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、化学蒸着(CVD)技術を用いて改善された低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド($SiCO:H$)薄膜を製造する方法を提供することである。

40

【0006】

本発明の他の目的は、既存の物質より低い誘電常数(k)を有する $SiCOH$ 薄膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一面に従って、酸素含有気体プラズマと共に、少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン(organosilicon)又は有機ケイ酸(organosilicate)化合物、又は飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合物を用いて化学蒸着を行うことを含む、低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド(Si

50

CO:H)薄膜を製造する方法を提供する。

【0008】

本発明の他の一面に従って、前記方法によって製造された、2.6以下の低誘電常数(k)を有するSiCOH薄膜を提供する。

【0009】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0010】

本発明では、酸素含有気体プラズマと共に、少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物、又は飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合物を用いて化学蒸着を行う方式で低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド(SiCO:H)薄膜を製造する方法を提供する。

【0011】

本発明に従って、低誘電常数を有するSiCOH薄膜を形成する工程はプラズマCVD装置、例えば、リモート(remote)プラズマCVD又はダイレクト(direct)プラズマCVD装置を用いて行われてもよい。

【0012】

図1aに示されたりモートプラズマCVD装置は石英管(6)、アンテナ(9)、マッチングボックス(5)、高周波数電力源(10)、シリコン前駆体を供給するためのマスフローコントローラー(7)、前駆体コンテナ(2)及び反応気体を供給するためのマスフローコントローラー(8)を含む。前記アンテナは石英管(6)の外周を巻いており、このようにすることによってアンテナ(9)とマッチングボックス(5)が連結され、マッチングボックスは高周波電力源(10)と連結されている。石英管(6)は酸素含有気体を供給するためのマスフローコントローラー(8)に導入管を通じて連結されている。リモートプラズマCVD装置において、酸素含有気体及びシリコン前駆体は個別的にマッチングボックス(5)に供給され、前記前駆体は拡散リング(3)を通じて誘導される。

【0013】

また、図1bに示されたダイレクトプラズマCVD装置において、前駆体コンテナ(2)から供給されたシリコン前駆体と反応気体コンテナ(1)から供給された酸素含有気体は合わせられてから共にマッチングボックス(5)に供給される。

【0014】

本発明の好ましい具体例によって、酸素含有気体プラズマ及び少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する不飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物を用いて化学蒸着を行うことを含む、低誘電常数を有するSiCOH物質を製造する方法が提供される。

【0015】

少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する不飽和有機シリコン又は有機ケイ酸の代表的な例としては、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、1,3,5-トリビニル-1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、アリルジメトキシシラン、エチニルトリメチルシラン、エチニルトリエチルシラン、及びこれらの混合物が含まれる。

【0016】

不飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物は、少なくとも一つのハロゲン置換基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸を用いてその場で(in situ)発生させてもよい。

【0017】

本発明の他の好ましい具体例によって、酸素含有気体プラズマ、及び飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合物を用いて化学蒸着を行うことを含む、低誘電常数を有するSiCOH物質を製造する方法が提供される。飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合比は1:0.1~1:10の範囲が好ましい。混合比が0.1未満の場合、薄膜の誘電常数が高くなる反面、混合比が10以上であると

、薄膜の物理的性質が不良になる。

【0018】

前記具体例において、飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物、又は不飽和炭化水素は少なくとも一つのハロゲン置換基を有してもよい。

【0019】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物の代表的な例としては、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビストリメチルシリルメタン、及びこれらの混合物が含まれる。

【0020】

不飽和炭化水素の代表的な例としては、 $H_2C=CH_2$, $F_2C=CF_2$, $H_2C=CF_2$, $HFC=CFH$, $F_2C=C=CF_2$, $H_2C=C=CF_2$, $HFC=C=CFH$, $HC\equiv CH$, $FC\equiv CH$, $FC\equiv CF$, $Cl_2C=CCl_2$, $H_2C=CCl_2$, $HClC=CClH$, $Cl_2C=C=CCl_2$, $H_2C=C=CCl_2$, $HClC=C=CClH$, $ClC\equiv CH$, $ClC\equiv CCl$, $Br_2C=CBr_2$, $H_2C=CBr_2$, $HBrC=CBrH$, $B_2C_2=C=CBr_2$, $H_2C=C=CBr_2$, $HBrC=C=CBrH$, $BrC\equiv CH$, $BrC\equiv CBr$, $I_2C=CI_2$, $H_2C=CI_2$, $HIC=CIH$, $I_2C=C=CI_2$, $H_2C=C=CI_2$, $HIC=C=CIH$, $IC\equiv CH$, 及び $IC\equiv CI$ が含まれ、好ましい例は $H_2C=CH_2$ 又は $F_2C=CF_2$ が含まれる。

【0021】

本発明で用いられる酸素含有気体としては、 O_2 , N_2O , O_3 , H_2O_2 , CO_2 , H_2O 及びこれらの混合物からなる群から選択される。

【0022】

本発明の方法は、 $100\sim 800^\circ C$ の温度範囲で $0.5\sim 8$ 時間、好ましくは $450^\circ C$ で 1 時間行われてもよい、蒸着された薄膜の熱処理段階をさらに含んでもよく、熱的に安定な低誘電常数を有する $SiCOH$ 薄膜が得られる。熱処理段階はさらに $100\sim 900^\circ C$ の温度範囲で約 1 分間行われてもよい急速熱処理及び 10 秒間行われるスパイク (spike) 加熱段階を含んでもよい。

【発明の効果】

【0023】

本発明によって製造された低誘電常数を有する $SiCOH$ 物質は 2.8 以下の誘電常数 (k) を有し、また、熱処理後に形成される熱的に安定な $SiCOH$ 薄膜は非常に低い 1.6 \sim 2.6 の範囲の誘電常数 (k) を有し、この誘電常数は工程変数を調整することによって調節できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下、本発明を下記実施例によってさらに詳細に説明する。但し、下記実施例は本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲はこれらによって限定されない。

【0025】

(実施例 1)

図 1b に示されたダイレクトプラズマ装置で、ビニルトリメチルシラン (VTMS, SiC_3H_7) 及び O_2 を用いて Pt 基板上に $SiCOH$ 薄膜を蒸着した。薄膜蒸着の間に O_2 /VTMS の流量比は 1 \sim 13.3 の範囲で変えた。反応器内の圧力及び温度はそれぞれ 1 mmHg 及び $30^\circ C$ であり、加えられたプラズマパワーは 60 W であった。このようにして蒸着された薄膜を Ar 雰囲気下で $300\sim 500^\circ C$ の温度範囲で熱処理して低誘電常数を有する薄膜を得た。

【0026】

図 2 に提示されたように、蒸着された薄膜及び $450^\circ C$ で熱処理された薄膜の各々の炭素含量は O_2 /VTMS の流量比が増加するにつれて低くなった。図 3 は $450^\circ C$ で熱処理された薄膜は 1.8 \sim 2.4 の誘電常数を有する反面、熱処理しない蒸着された薄膜は 2.3 \sim 2.8 の誘電常数を有することを示している。図 4 及び図 5 は、 O_2 /VTMS の流量

比が2である場合、熱処理温度及び熱処理時間の変化による、薄膜の誘電常数の変化を示している。

【0027】

(比較例1)

VTMSの代わりにテトラメチルシラン($4MS$, SiC_4H_{12})を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た。図3に示されたように、このようにして得られた薄膜の誘電常数は3.0~3.5であり、この値は実施例1によって得られた薄膜の誘電常数より高い。

【0028】

(実施例2)

VTMSの代わりにテトラメチルシラン($4MS$, SiC_4H_{12})と C_2F_4 との混合物(1:1)を用いたことを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

10

【0029】

図6及び図7は、蒸着された薄膜と、蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は3.0以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.5以下の誘電常数を有する。図8及び図9は、 $O_2/(4MS+C_2F_4)$ の流量比が4である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=400℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.75以下の誘電常数を有する。

20

【0030】

(実施例3)

VTMSの代わりにテトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン($TVTMC TSO$, $Si_4O_4C_{12}H_{24}$)を用いたことを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

【0031】

図10及び図11は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数をそれぞれ示している。蒸着された薄膜は2.4以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.2以下の誘電常数を有する。図12及び図13は、 $O_2/TVTMC TSO$ の流量比が4である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=450℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.1以下の誘電常数を有する。

30

【0032】

(比較例2)

VTMSの代わりにテトラメチルシクロテトラシロキサン($TMCTSO$, $Si_4O_4C_4H_{16}$)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た。図11に示したように、このようにして得られた薄膜の誘電常数は2.5~3.3であり、この値は実施例3によって得られた薄膜の誘電常数より高い。

【0033】

(実施例4)

VTMSの代わりにテトラメチルシクロテトラシロキサン($TMCTSO$, $Si_4O_4C_4H_{16}$)と C_2H_4 との混合物(1:1)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

40

【0034】

図14及び図15は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は2.3以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.2以下の誘電常数を有する。図16及び図17は、 $O_2/(TMCTSO+C_2H_4)$ の流量比が2である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=400℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.05以下の誘電常数を有する。

50

【0035】

(実施例5)

VTMSの代わりにジアリルジメチルシラン(DADMS, $\text{SiC}_6\text{H}_{16}$)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

【0036】

図18及び図19は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は2.8以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.4以下の誘電常数を有する。図20及び図21は、 O_2 /DADMSの流量比が4である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=450℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.35以下の誘電常数を有する。

【0037】

(実施例6)

VTMSの代わりに1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン(DVTMDSO, $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{16}$)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

【0038】

図22及び図23は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は2.9以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.4以下の誘電常数を有する。図24及び図25は、 O_2 /DVTMDSOの流量比が2である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=500℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.15以下の誘電常数を有する。

【0039】

(実施例7)

VTMSの代わりにビニルトリメトキシシラン(VTMOs, $\text{SiO}_3\text{C}_6\text{H}_{12}$)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

【0040】

図26及び図27は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は2.2~2.75の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は1.9~2.55の誘電常数を有する。図28及び図29は、 O_2 /VTMOsの流量比が2である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=450℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.4以下の誘電常数を有する。

【0041】

(実施例8)

VTMSの代わりにエチニルトリメチルシラン(ETMS, $\text{SiC}_8\text{H}_{16}$)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄膜を得た後、これを熱処理した。

【0042】

図30及び図31は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は2.65以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.35以下の誘電常数を有する。図32及び図33は、 O_2 /ETMSの流量比が4である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=350℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は2.35以下の誘電常数を有する。

【0043】

(実施例9)

VTMSの代わりにヘキサメチルジシロキサン(HMDSO, $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{18}$)と C_2H_4 との混合物(1:2)を用いることを除いては、実施例1と同様な工程を行って蒸着された薄

膜を得た後、これを熱処理した。

【0044】

図34及び図35は、蒸着された薄膜と蒸着後に熱処理された薄膜の炭素含量及び誘電常数を各々示している。蒸着された薄膜は3.0以下の誘電常数を有し、450℃で熱処理された薄膜は2.05以下の誘電常数を有する。図36及び図37は、 $O_2/(HMDSO + C_2H_4)$ の流量比が4である場合、それぞれ熱処理温度(熱処理時間=0.5時間)及び熱処理時間(熱処理温度=450℃)が薄膜の誘電常数に及ぼす影響を示す。300~500℃で0.5時間熱処理した薄膜は1.7~1.9の誘電常数を有する。

【0045】

前記結果から分かるように、本発明に従って、酸素含有気体プラズマ及び不飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物、又は飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と不飽和炭化水素との混合物を用いて化学蒸着を行うことによって製造される低誘電常数を有するSiCOH薄膜は、既存の低誘電常数物質(low k-material)より非常に低い、2.6以下の誘電常数を有する。

【0046】

本発明は、単に好ましい具体例と関連して記述及び例示しているが、添付された請求範囲内で本発明の要旨を逸脱することなく多様な変化及び修正が行ってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1a】本発明によって薄膜を形成するのに用いられるプラズマ反応器の概略図。 20

【図1b】本発明によって薄膜を形成するのに用いられるプラズマ反応器の概略図。

【図2】本発明の実施例1で得られた薄膜の $O_2/VTMS$ 流量比による炭素含量の分布変化を示すグラフ。

【図3】本発明の実施例1及び比較例1で得られた薄膜の $O_2/VTMS$ 及び $O_2/4MS$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図4】本発明の実施例1で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図5】本発明の実施例1で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図6】本発明の実施例2で得られた薄膜の $O_2/(4MS + C_2F_4)$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。 30

【図7】本発明の実施例2で得られた薄膜の $O_2/(4MS + C_2F_4)$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図8】本発明の実施例2で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図9】本発明の実施例2で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図10】本発明の実施例3で得られた薄膜の $O_2/TVTMCTSO$ 流量比による炭素含量の分布変化を示すグラフ。

【図11】本発明の実施例3及び比較例2で得られた薄膜の $O_2/TVTMCTSO$ 及び $O_2/TMCTSO$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。 40

【図12】本発明の実施例3で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図13】本発明の実施例3で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図14】本発明の実施例4で得られた薄膜の $O_2/(TMCTSO + C_2H_4)$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。

【図15】本発明の実施例4で得られた薄膜の $O_2/(TMCTSO + C_2H_4)$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図16】本発明の実施例4で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグ 50

ラフ。

【図17】本発明の実施例4で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図18】本発明の実施例5で得られた薄膜の $O_2/(DADMS)$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。

【図19】本発明の実施例5で得られた薄膜の $O_2/(DADMS)$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図20】本発明の実施例5で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図21】本発明の実施例5で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。 10

【図22】本発明の実施例6で得られた薄膜の $O_2/DVTMDSO$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。

【図23】本発明の実施例6で得られた薄膜の $O_2/DVTMDSO$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図24】本発明の実施例6で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図25】本発明の実施例6で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図26】本発明の実施例7で得られた薄膜の $O_2/VTMOS$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。 20

【図27】本発明の実施例7で得られた薄膜の $O_2/VTMOS$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図28】本発明の実施例7で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図29】本発明の実施例7で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図30】本発明の実施例8で得られた薄膜の $O_2/ETMS$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。

【図31】本発明の実施例8で得られた薄膜の $O_2/ETMS$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。 30

【図32】本発明の実施例8で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。

【図33】本発明の実施例8で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

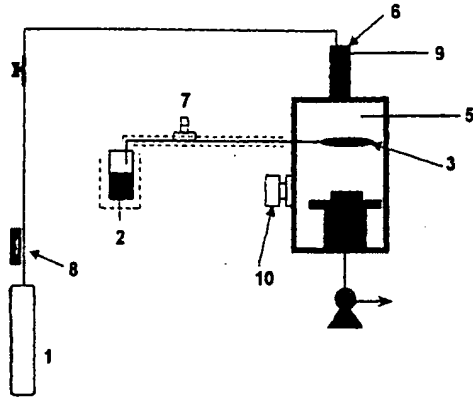
【図34】本発明の実施例9で得られた薄膜の $O_2/(HMDSO + C_2H_4)$ 流量比による炭素含量の変化を示すグラフ。

【図35】本発明の実施例9で得られた薄膜の $O_2/(HMDSO + C_2H_4)$ 流量比による誘電常数の変化を示すグラフ。

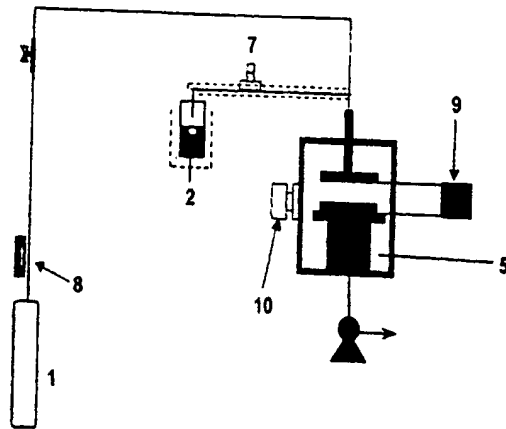
【図36】本発明の実施例9で得られた薄膜の熱処理温度による誘電常数の変化を示すグラフ。 40

【図37】本発明の実施例9で得られた薄膜の熱処理時間による誘電常数の変化を示すグラフ。

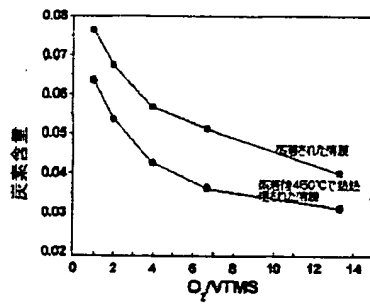
【図 1 a】



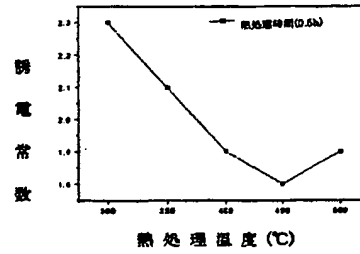
【図 1 b】



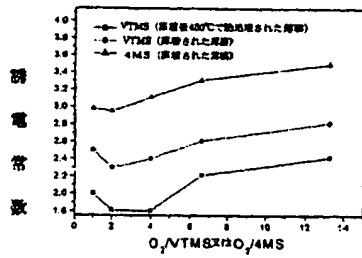
【図 2】



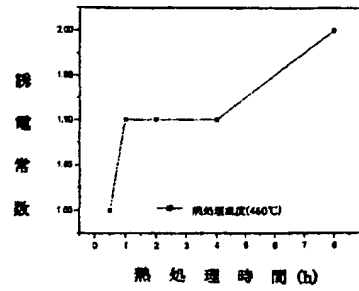
【図 4】



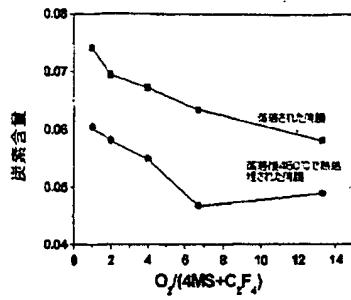
【図 3】



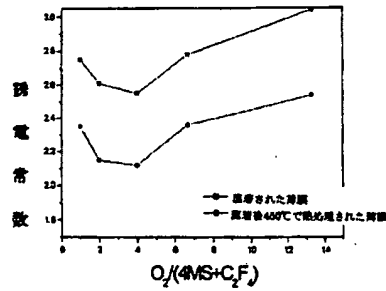
【図 5】



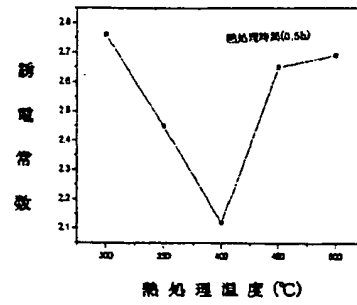
【図 6】



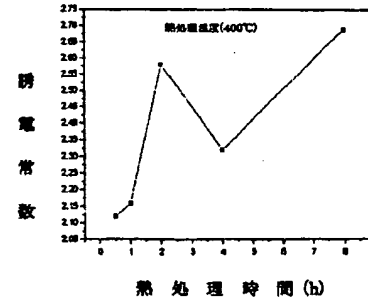
【図 7】



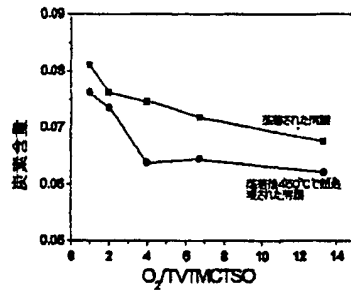
【図 8】



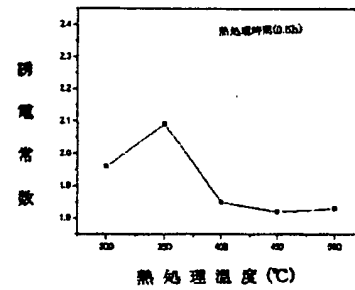
【図 9】



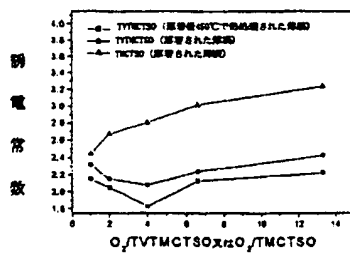
【図 10】



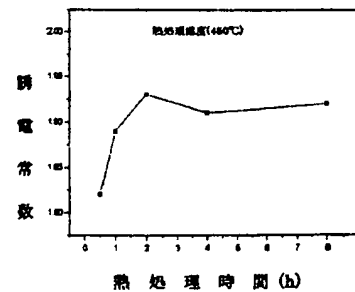
【図 12】



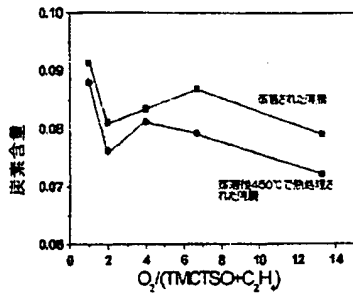
【図 11】



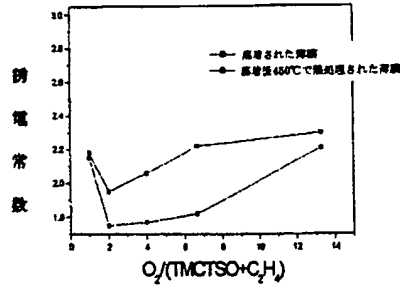
【図 13】



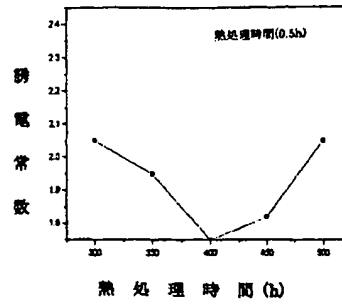
【図14】



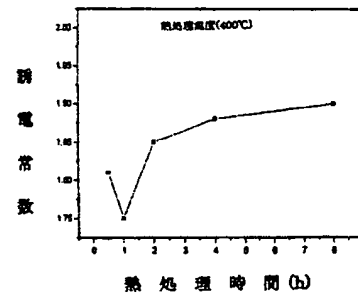
【図15】



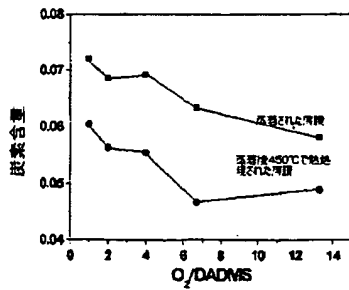
【図16】



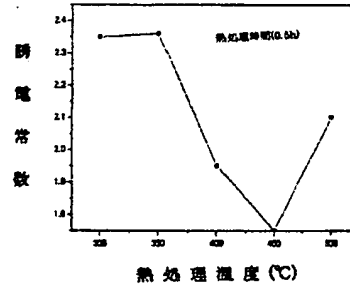
【図17】



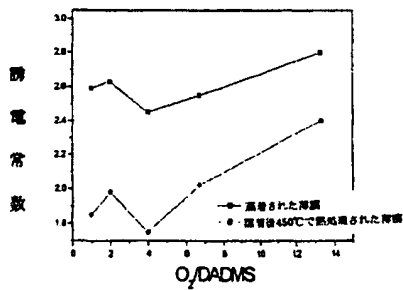
【図18】



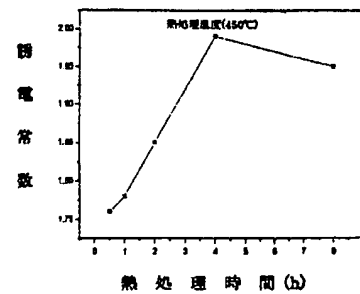
【図20】



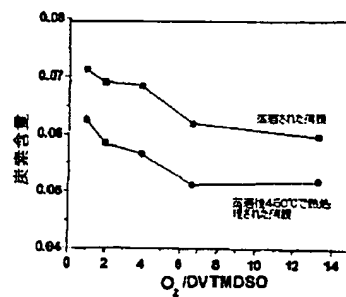
【図19】



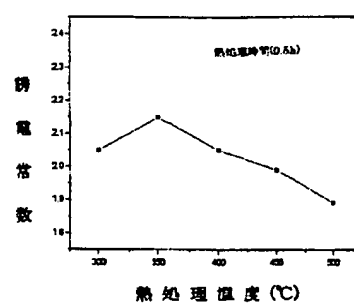
【図21】



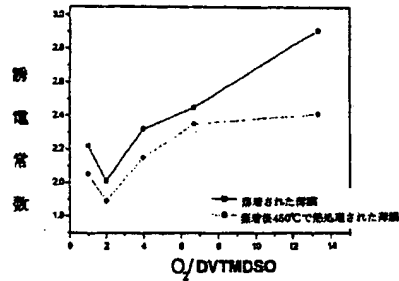
【図 2 2】



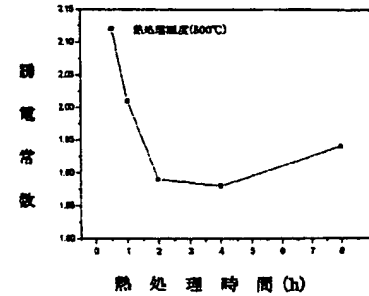
【図 2 4】



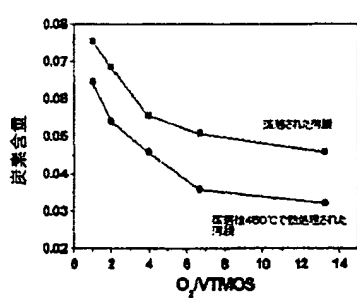
【図 2 3】



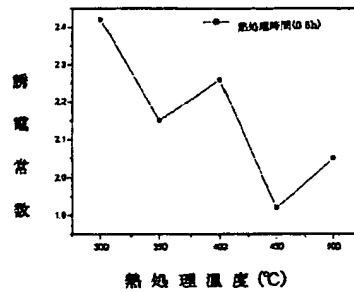
【図 2 5】



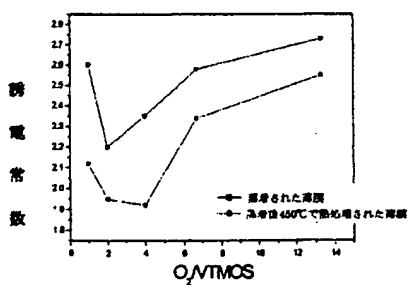
【図 2 6】



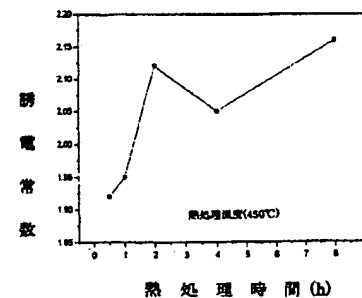
【図 2 8】



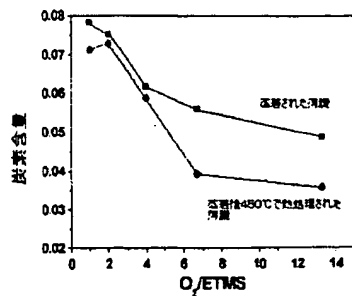
【図 2 7】



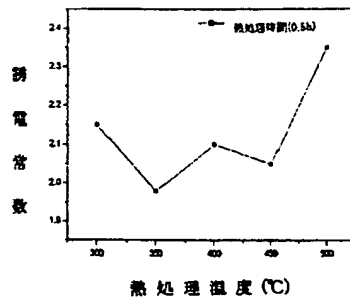
【図 2 9】



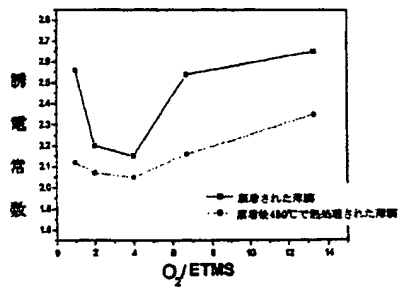
【図 3 0】



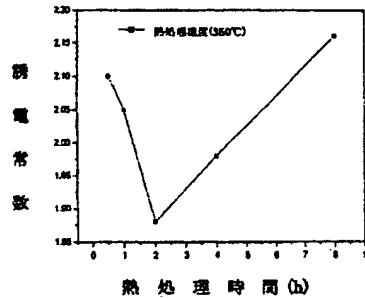
【図 3 2】



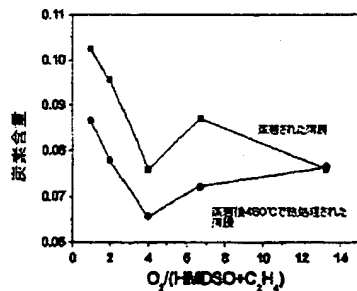
【図 3 1】



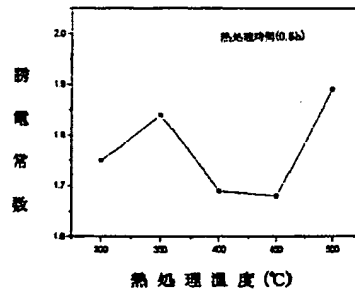
【図 3 3】



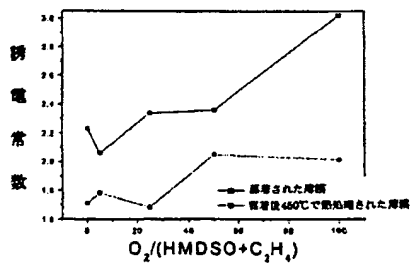
【図 3 4】



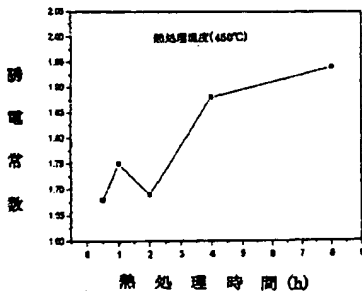
【図 3 6】



【図 3 5】



【図 3 7】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
16 January 2003 (16.01.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/005429 A1

(51) International Patent Classification: H01L 21/22

(11) International Application Number: PCT/KR2001/01238

(22) International Filing Date: 28 June 2001 (28.06.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Date: 29 June 2001 (29.06.2001) KR

(71) Applicant (for all designated States except US): POSTECH FOUNDATION (KR/KR); San 31, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungangbuk-do 790-784 (KR).

(72) Inventor(s): and

(73) Inventor(s)/Applicant(s) (for US only): RHEK, Shi-Woo

(K/K/K); Department of Chemical Engineering, Research, Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungangbuk-do 790-784 (KR). KWAK, Sang-Ki (K/K/KR); 3-1104 Poshich Ulsan-myeon Apt., Hyoja-dong, Nam-gu, Pohang, Kyungangbuk-do 790-784 (KR).

(74) Agents: JANG, Seung-Ku et al.; 1705 17, K42 Building, 275-7 Yangjae-dong, Seochon-dae, Seoul 137-130 (KR).

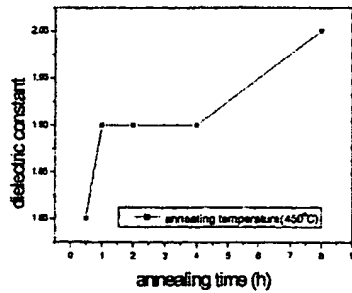
(81) Designated States (national): CN, JP, RU, US.

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD FOR PREPARING LOW DIELECTRIC FILMS



(57) Abstract: A low dielectric constant hydrogenated siloxane-oxycarbide (SHCO-11) film is prepared by conducting chemical vapor deposition using, together with an O₂-containing gas plasma, an organosilicon or organosiloxane compound having at least one vinyl or ethenyl group, or a mixture of a saturated organosiloxane or organosiloxane compound and an unsaturated hydrocarbon.

WO 03/005429 A1

WO 03/005429

PCT/KR2001/218

- 1 -

METHOD FOR PREPARING LOW DIELECTRIC FILMS

FIELD OF THE INVENTION

5 The present invention relates to an improved plasma chemical vapor deposition (CVD) method for preparing a low dielectric constant hydrogenated silicon-oxy-carbide (SiCO:H) film.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10

With ever decreasing size of electronic devices utilized in ULSI (ultra-large-scale integrated) circuits, there has emerged the problem of increased capacitance of intralayers and/or interlayers, causing signal delays.

Therefore, there has been a need to develop a low dielectric constant (k) material having a k-value lower than that of the conventional silicon dioxide (SiO₂) or fluorinated silicon oxide (SiOF).

US Patent No. 6,147,009 discloses a low dielectric constant material produced by reacting the vapor of a precursor containing atoms of Si, C, O and H in a parallel plate plasma enhanced chemical vapor deposition chamber, the precursor being a molecule with a ring structure such as 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane(TMCTS, C₄H₁₆O₄Si₄), tetracyclotetrasiloxane(C₈H₁₆O₄Si₄) or decamethylcyclopentasiloxane(C₁₀H₂₀O₅Si₅), with or without added oxygen. However, the dielectric constant of the disclosed film is still high, in the range 25 of 3.3 to 4.0. To further reduce the dielectric constant of the material described in the patent, US Patent No. 6,312,793 proposes a low k material consisting of two or more phases. However, the multi-phase material still has a k-value of more than 3.2.

Accordingly, the present inventors have endeavored to develop a novel material having a dielectric constant lower than those of conventional materials.

SUMMARY OF THE INVENTION

35 It is, therefore, an object of the present invention to provide a method

WO 03/05429

PCT/KR2001/01238

- 2 -

for preparing an improved low dielectric constant hydrogenated silicon-oxycarbide (SiCO:H) film using a chemical vapor deposition (CVD) technique.

It is another object of the present invention to provide a SiCOH film having a dielectric constant (k) lower than those of conventional low dielectric materials.

In accordance with one aspect of the present invention, there is provided a method for preparing a low dielectric constant hydrogenated silicon-oxycarbide (SiCO:H) film which comprises conducting chemical vapor deposition using, together with an O_2 -containing gas plasma, an organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group, or a mixture of a saturated organosilicon or organosilicate compound and an unsaturated hydrocarbon.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a low dielectric constant SiCOH thin film having a dielectric constant (k) of 2.6 or below, prepared by said method.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The above and other objects and features of the present invention will become apparent from the following description thereof, when taken in conjunction with the accompanying drawings which respectively show:

FIGS. 1a and 1b: schematic diagrams of the plasma reactor used in forming a thin film in accordance with the present invention;

FIG. 2: variations in carbon contents of the film obtained in Example 1 of the present invention with O_2 /VTMS flow ratio, respectively;

FIG. 3: variations in dielectric constants of the films obtained in Example 1 and Comparative Example 1 of the present invention with O_2 /VTMS and O_2 /4MS flow ratio, respectively;

FIGS. 4 and 5: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 1 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

FIGS. 6 and 7: variations in carbon contents and dielectric constants of the film obtained in Example 2 of the present invention with O_2 /(4MS+C₂F₄) flow ratio, respectively;

FIGS. 8 and 9: changes in the dielectric constant of the film obtained in

WO 01/005429

PCT/KR2001/01138

- 3 -

Example 2 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

FIG. 10: variations in carbon contents of the film obtained in Example 3 of the present invention with O₂/VTMCTSO flow ratio, respectively;

5 FIG. 11: variations in dielectric constants of the films obtained in Example 3 and Comparative Example 2 of the present invention with O₂/VTMCTSO and O₂/TMCTSO flow ratio, respectively;

FIGS. 12 and 13: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 3 as function of annealing temperature and annealing time, 10 respectively;

FIGS. 14 and 15: variations in carbon contents and dielectric constants of the film obtained in Example 4 of the present invention with O₂/(TMCTSO+C₂H₄) flow ratio, respectively;

FIGS. 16 and 17: changes in the dielectric constant of the film obtained 15 in Example 4 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

FIGS. 18 and 19: variations in carbon contents and dielectric constants of the film obtained in Example 5 of the present invention with O₂/DADMS flow ratio, respectively;

20 FIGS. 20 and 21: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 5 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

FIGS. 22 and 23: variations in carbon contents and dielectric constants of the film obtained in Example 6 of the present invention with O₂/DVTMDSO 25 flow ratio, respectively;

FIGS. 24 and 25: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 6 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

FIGS. 26 and 27: variations in carbon contents and dielectric constants 30 of the film obtained in Example 7 of the present invention with O₂/VTMOS flow ratio, respectively;

FIGS. 28 and 29: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 7 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

35 FIGS. 30 and 31: variations in carbon contents and dielectric constants of the film obtained in Example 8 of the present invention with O₂/ETMS flow

WO 03/005429

PCT/KR2001/01138

ratio, respectively;

FIGS. 32 and 33: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 8 as function of annealing temperature and annealing time, respectively;

5 FIGS. 34 and 35: variations in carbon contents and dielectric constants of the films obtained in Example 9 of the present invention with $O_2/(HMDSO+C_2F_4)$ flow ratio, respectively; and

FIGS. 36 and 37: changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 9 as function of annealing temperature and annealing time,
10 respectively.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present invention provides a method for preparing a low dielectric
15 constant hydrogenated silicon-oxycarbide (SiCO:H) film by way of conducting chemical vapor deposition using, together with an O_2 -containing gas plasma, an organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group, or a mixture of a saturated organosilicon or organosilicate compound and an unsaturated hydrocarbon.

20 In accordance with the present invention, the process for forming a low dielectric constant SiCOH film may be conducted using a plasma CVD apparatus, e.g., a remote plasma CVD or a direct plasma CVD apparatus.

The remote plasma CVD apparatus shown in FIG. 1a comprises a quartz tube(6), an antenna(9), a matching box(5), a high-frequency electric
25 power source(10), a mass flow controller(7) for feeding a silicon precursor, a precursor container(2), and a mass flow controller(8) for feeding a reactive gas. The antenna is wound around the outer periphery of the quartz tube(6), to thereby connect the antenna(9) and the matching box(5), which is connected to the high-frequency electric power source(10). The quartz
30 tube(6) is connected to the mass flow controller(8) for feeding an O_2 -containing gas via a tube. In the remote plasma CVD apparatus, the O_2 -containing gas and the silicon precursor are fed to the matching box(5) separately, the precursor being led through a diffusion ring(3). Further, in the direct plasma CVD apparatus shown in FIG. 1b, the silicon precursor fed from
35 the precursor container(2) and the O_2 -containing gas fed from a reactive gas container(1) are mixed, and then supplied to the matching box(5).

WO 03/065429

PCT/KR2001/1238

- 5 -

In accordance with a preferred embodiment of the present invention, there is provided a method for preparing a low dielectric constant SiCOH material, which comprises conducting chemical vapor deposition using an unsaturated organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group and an O₂-containing gas plasma.

Representative examples of the unsaturated organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group include vinyltrimethylsilane, vinyltriethylsilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane, 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3-divinyltetramethyldisiloxane, hexavinylidisiloxane, allyldimethylsilane, allyldimethoxysilane, ethynyltrimethylsilane, ethynyltriethylsilane and a mixture thereof.

The unsaturated organosilicon or organosilicate compound may be generated *in situ*, using an organosilicon or organosilicate having one or more halogen substituents.

In another preferred embodiment of the present invention, there is provided a method for preparing a low dielectric constant SiCOH material, which comprises conducting chemical vapor deposition using a mixture of a saturated organosilicon or organosilicate compound and an unsaturated hydrocarbon with an O₂-containing gas plasma. The mixing ratio of the saturated organosilicon or organosilicate compound and the unsaturated hydrocarbon is preferably in the range from 1:0.1 to 1:10. If the mixing ratio is less than 0.1, the dielectric constant of the film becomes too high, while the physical properties of the film become unsatisfactory if the ratio is above 10.

In the above embodiment, the saturated organosilicon or organosilicate compound, or the unsaturated hydrocarbon may have one or more halogen substituents.

Representative examples of the saturated organosilicon or organosilicate compound include trimethylsilane, triethylsilane, trimethoxysilane, triethoxysilane, tetramethylsilane, tetraethylsilane, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, hexamethylcyclotrisiloxane, tetramethylcyclotetrasiloxane, tetraethylcyclotetrasiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, hexamethyldisiloxane, bistrimethylsilylmethane and a mixture thereof.

Representative examples of the unsaturated hydrocarbon are H₂C=CH₂, F₂C=CF₂, H₂C=CF₂, HFC=CFH, F₂C=C=CF₂, H₂C=C=CF₂, HFC=C=CFH,

WO 03/005429

PCT/KR02/01138

- 6 -

HC CH, FC CH, FC CF, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{HCIC}=\text{CCIH}$,
 $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{HCIC}=\text{C}=\text{CCIH}$, $\text{ClC}=\text{CH}$, $\text{ClC}=\text{OCl}$,
 $\text{Br}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{HBrC}=\text{CBrH}$, $\text{Br}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$,
 $\text{HBrC}=\text{C}=\text{CBrH}$, $\text{BrC}=\text{CH}$, $\text{BrC}=\text{CBr}$, $\text{I}_2\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{HIC}=\text{CIH}$,
 $\text{I}_2\text{C}=\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{HIC}=\text{C}=\text{CIH}$, $\text{IC}=\text{CH}$ and $\text{IC}=\text{CI}$; and preferred is
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ or $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$.

The O_2 -containing gas which may be used in the present invention is selected from the group consisting of O_2 , N_2O , O_3 , H_2O_2 , CO_2 , H_2O and a mixture thereof.

10 The method of the present invention may further comprise the step of annealing the deposited film, which may be carried out at a temperature ranging from 100 to 800°C for a period ranging from 0.5 to 8 hrs, preferably at 450°C for 1 hr, to obtain a thermally stable low dielectric constant SiCOH film.

The annealing step may also include a rapid-thermal processing, which may
 15 be conducted at a temperature ranging from 100 to 900°C for about 1 minute and a spike-heating step performed for 10 seconds.

Such low dielectric constant SiCOH material prepared in accordance with the method of the present invention has a dielectric constant (k) of 2.8 or below; and, further, the thermally stable SiCOH film formed after annealing
 20 has an exceptionally low dielectric constant (k) in the range of 1.6 to 2.6, the dielectric constant (k) being controllable by adjusting the process variables.

The present invention is further described and illustrated in Examples provided below, which are, however, not intended to limit the scope of the present invention.

25

Example 1

A SiCOH film was deposited on a Pt substrate using vinyltrimethylsilane (VTMS, $\text{SiC}_3\text{H}_{12}$) and O_2 in the direct plasma apparatus shown in FIG. 1b. The flow ratio of O_2 /VTMS was varied in the range of 1
 30 to 13.3 during the film deposition. The pressure and temperature in the reactor were 1mmHg and 30°C, respectively, and the applied plasma power, 60W. The film so deposited was annealed under an Ar atmosphere at a temperature in the range of 300 to 500°C, to obtain a low dielectric constant film.

35 As shown in FIG. 2, the respective carbon contents of the deposited film and the film annealed at 450°C become lower with the increasing flow

WO 03/005429

PCT/KR02/01138

- 7 -

ratio of $O_2/VTMS$. FIG. 3 exhibits that the annealed film at $450^\circ C$ has a dielectric constant ranging from 1.8 to 2.4, while the deposited film without the annealing has a dielectric constant ranging from 2.3 to 2.8. FIGS. 4 and 5 show the changes in the dielectric constant of the film obtained in Example 1 with the changes in the annealing temperature and annealing time at the $O_2/VTMS$ flow ratio of 2, respectively.

Comparative Example 1

The procedure of Example 1 was repeated using tetramethylsilane(4MS, SiC_4H_{12}) in place of VTMS, to obtain a deposited film. As shown in FIG. 3, the film thus obtained has a dielectric constant ranging from 3.0 to 3.5, which is higher than that of the deposited film obtained in Example 1.

Example 2

Except that a mixture of tetramethylsilane(4MS, SiC_4H_{12}) and C_2F_4 (1:1) was used instead of VTMS, the procedure of Example 1 was repeated to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

FIG. 6 and FIG. 7 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 3.0 or below, and the film annealed at $450^\circ C$ has a dielectric constant of 2.5 or below. FIG. 8 and FIG. 9 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature= $400^\circ C$) at the $O_2/(4MS+C_2F_4)$ flow ratio of 4 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to $500^\circ C$ for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.75 or below.

Example 3

The procedure of Example 1 was repeated using tetravinyltetramethoxycyclotetrasiloxane(TVTMCTSO, $Si_4O_4C_{12}H_{24}$) in place of VTMS, to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

FIG. 10 and FIG. 11 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 2.4 or below, and the film annealed at $450^\circ C$, a dielectric constant of 2.2 or below. FIG. 12 and FIG. 13 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature= $450^\circ C$) at the $O_2/TVTMCTSO$ flow ratio of 4 on the

WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

- 8 -

dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.1 or below.

Comparative Example 2

5 The procedure of Example 1 was repeated using tetramethylcyclotetrasiloxane(TMCTSO, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_4\text{H}_{16}$) in place of VTMS, to obtain a deposited film. As shown in FIG. 11, the film thus obtained had a dielectric constant ranging from 2.5 to 3.3, which is higher than that of the deposited film obtained in Example 3.

10

Example 4

Except that a mixture of tetramethylcyclotetrasiloxane(TMCTSO, $\text{Si}_4\text{O}_4\text{C}_4\text{H}_{16}$) and C_2H_4 (1:1) was used instead of VTMS, the procedure of Example 1 was repeated to obtain a deposited film, which was subsequently

15 annealed.

FIG. 14 and FIG. 15 depict the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 2.3 or below, and the film annealed at 450°C has a dielectric constant of 2.2 or below. FIG. 16 and FIG. 17 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature=400°C) at the (TMCTSO+ C_2H_4) flow ratio of 2 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.05 or below.

25 Example 5

The procedure of Example 1 was repeated using dialyldimethylsilane (DADMS, $\text{SiC}_6\text{H}_{14}$) in place of VTMS, to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

FIG. 18 and FIG. 19 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 2.8 or below, and the film annealed at 450°C, a dielectric constant of 2.4 or below. FIG. 20 and FIG. 21 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature=450°C) at the O_2 /DADMS flow ratio of 4 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.35 or below.

35

Example 6

Except that 1,3-divinyltetramethyldisiloxane(DVTMDSO, $\text{Si}_2\text{OC}_6\text{H}_{14}$) was used in place of VTMS, the procedure of Example 1 was repeated to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

FIG. 22 and FIG. 23 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 2.9 or below, and the film annealed at 450°C has a dielectric constant of 2.4 or below. FIG. 24 and FIG. 25 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature=500°C) at the $\text{O}_2/\text{DVTMDSO}$ flow ratio of 2 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.15 or below.

Example 7

The procedure of Example 1 was repeated using vinyltrimethoxysilane (VTMOS, $\text{SiO}_3\text{C}_3\text{H}_9$) in place of VTMS, to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

FIG. 26 and FIG. 27 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant in the range of 2.2 to 2.75, and the film annealed at 450°C has a dielectric constant in the range of 1.9 to 2.55. FIG. 28 and FIG. 29 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature=450°C) at the O_2/VTMOS flow ratio of 2 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.4 or below.

Example 8

Except that ethyltrimethylsilane (ETMS, SiC_3H_9) was used in place of VTMS, the procedure of Example 1 was repeated to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

FIG. 30 and FIG. 31 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 2.65 or below, and the film annealed at 450°C, a dielectric constant of 2.35 or below. FIG. 32 and FIG. 33 show

WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

- 10 -

the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing time (annealing temperature=350°C) at the O_2 /ETMS flow ratio of 4 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant of 2.35 or below.

5

Example 9

The procedure of Example 1 was repeated using a mixture of hexamethyldisiloxane(HMDSO, $Si_2OC_6H_{18}$) and C_3H_4 (1:2) in place of VTMS, to obtain a deposited film, which was subsequently annealed.

10 FIG. 34 and FIG. 35 show the carbon contents and dielectric constants of the deposited film and the annealed film, respectively. The deposited film has a dielectric constant of 3.0 or below, and the film annealed at 450°C, a dielectric constant of 2.05 or below. FIG. 36 and FIG. 37 show the effects of the annealing temperature (annealing time=0.5hr) and annealing
15 time (annealing temperature=450°C) at the O_2 /(HMDSO+ C_3H_4) flow ratio of 4 on the dielectric constant of the film, respectively. The film annealed at 300 to 500°C for 0.5 hr has a dielectric constant ranging from 1.7 to 1.9.

As can be seen from the above results, the low dielectric constant SiCOH film prepared by conducting CVD using an O_2 -containing gas plasma
20 and an unsaturated organosilicon or organosilicate compound, or a mixture of a saturated organosilicon or organosilicate compound and an unsaturated hydrocarbon in accordance with the present invention has a dielectric constant of 2.6 or below, which is exceptionally lower than conventional low k-materials.

25 While the subject invention have been described and illustrated with respect to the preferred embodiments only, various changes and modifications may be made therein without departing from the essential concept of the present invention which should be limited only by the scope of the appended claims.

WO 2004/0429

PCT/KR2001/238

- 11 -

What is claimed is:

1. A method for preparing a low dielectric constant hydrogenated silicon-oxy-carbide (SiCO:H) film which comprises conducting chemical vapor deposition using, together with an O₂-containing gas plasma, an organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group, or a mixture of a saturated organosilicon or organosilicate compound and an unsaturated hydrocarbon.
2. The method of claim 1, wherein the mixture of a saturated organosilicon or organosilicate compound and an unsaturated hydrocarbon has a mixing ratio ranging from 1:0.1 to 1:10.
3. The method of claim 1, wherein the organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group is selected from the group consisting of vinyltrimethylsilane, vinyltriethylsilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane, 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane, 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, 1,3-divinyltetramethyldisiloxane, hexavinylidisiloxane, allyldimethylsilane, allyldimethoxysilane, ethynyltrimethylsilane, ethynyltriethylsilane and a mixture thereof.
4. The method of claim 3, wherein the organosilicon or organosilicate compound having at least one vinyl or ethynyl group is selected from the group consisting of vinyltrimethylsilane, 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane, allyldimethylsilane, 1,3-divinyltetramethyldisiloxane, vinyltrimethoxysilane and ethynyltrimethylsilane.
5. The method of claim 1, wherein the saturated organosilicon or organosilicate compound is selected from the group consisting of trimethylsilane, triethylsilane, trimethoxysilane, triethoxysilane, tetramethylsilane, tetraethylsilane, tetramethoxysilane, tetraethoxysilane, hexamethylcyclotrisiloxane, tetramethylcyclotetrasiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, hexamethyldisiloxane, bistrimethylsilylmethane, vinyltrimethylsilane,

WO 03/005429

PC/T/KR02/01138

- 12 -

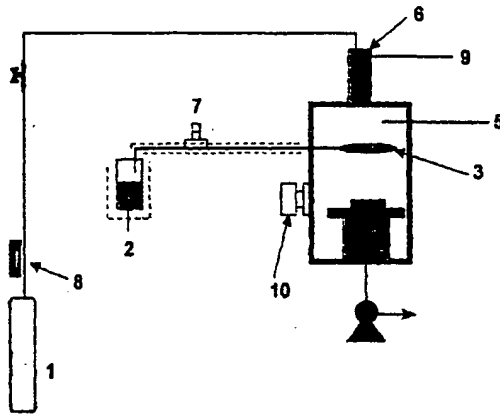
- vinyltriethylsilane, vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane,
 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane,
 1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane,
 1,3-divinyltetramethyldisiloxane, hexavinyldisiloxane, allyldimethylsilane,
 5 allyldimethoxysilane, ethinyldimethylsilane, ethinytriethylsilane and a
 mixture thereof.
6. The method of claim 5, wherein the saturated organosilicon or
 organosilicate compound is selected from the group consisting of
 10 tetramethylsilane, hexamethyldisiloxane and tetramethylcyclotetrasiloxane.
7. The method of claim 1, wherein the unsaturated hydrocarbon is selected
 from the group consisting of $H_2C=CH_2$, $F_2C=CF_2$, $H_2C=CF_2$, $HFC=CFH$,
 $F_2C=C=CF_2$, $H_2C=C=CF_2$, $HFC=C=CFH$, $HC=CH$, $FC=CH$, $FC=CF$,
 15 $Cl_2C=CCl_2$, $H_2C=CCl_2$, $HCIC=CCIH$, $Cl_2C=C=CCl_2$, $H_2C=C=CCl_2$,
 $HCIC=C=CCIH$, $ClC=CH$, $ClC=CCl$, $Br_2C=CBBr_2$, $H_2C=CBBr_2$, $HBrC=CBBrH$,
 $Br_2C=C=CBBr_2$, $H_2C=C=CBBr_2$, $HBrC=C=CBBrH$, $BrC=CH$, $BrC=CBBr$,
 $I_2C=CI_2$, $H_2C=CI_2$, $HIC=CIH$, $I_2C=C=CI_2$, $H_2C=C=CI_2$, $HIC=C=CIH$,
 $IC=CH$ and $IC=CI$.
- 20 8. The method of claim 7, wherein the unsaturated hydrocarbon is
 $H_2C=CH_2$ or $F_2C=CF_2$.
9. The method of claim 1, wherein the O_2 -containing gas is selected from
 25 the group consisting of O_2 , N_2O , O_3 , H_2O_2 , CO_2 , H_2O and a mixture thereof.
10. The method of claim 1 further comprising the step of annealing the
 deposited film at a temperature ranging from 100 to 500°C for 0.5 to 8 hrs.
- 30 11. A low dielectric constant hydrogenated silicon-oxycarbide ($SiCO:H$)
 film prepared by the method of claim 1.

WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

1/20

FIG. 1a

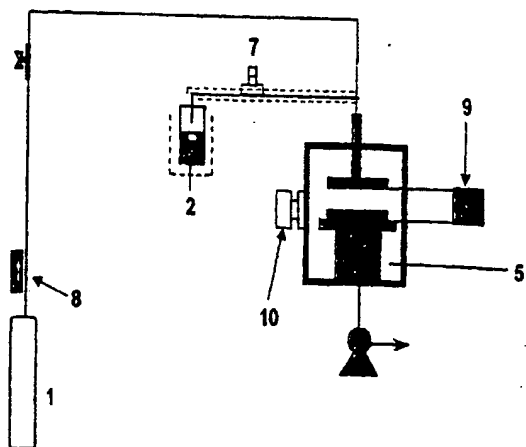


WO 03/005429

PCT/KR02/01238

2/20

FIG. 1b



WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

3/20

FIG. 2

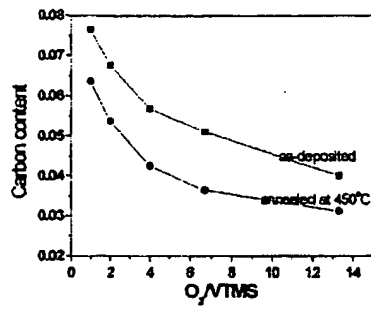
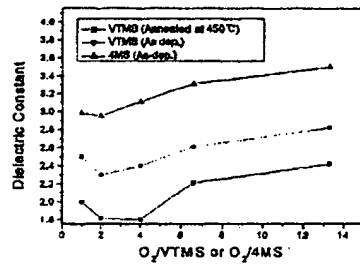


FIG. 3



WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

4/20

FIG. 4

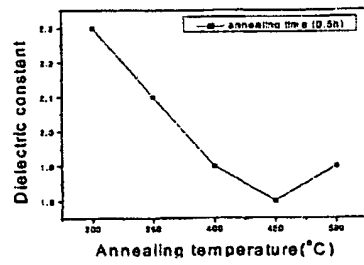
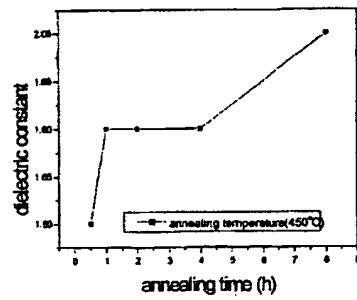


FIG. 5



WO 2005/429

PCT/KR2001/238

5/20

FIG. 6

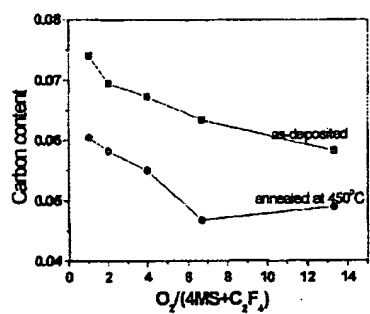
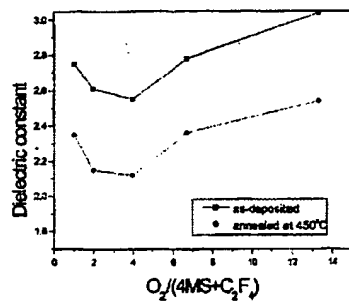


FIG. 7



WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

6/20

FIG. 8

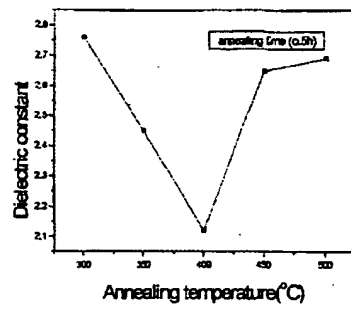
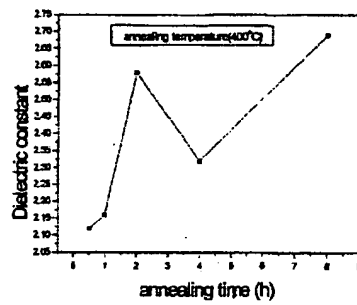


FIG. 9



WO 03/005429

PCT/KR2001/01230

7/20

FIG. 10

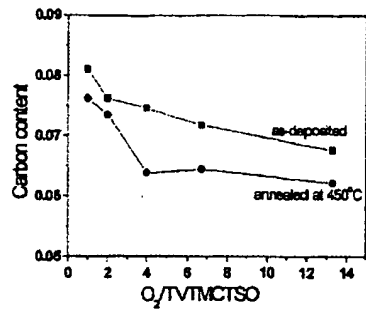
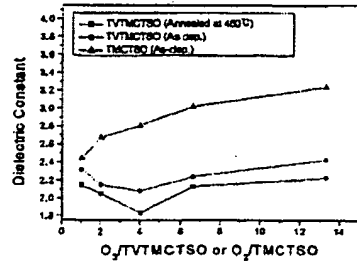


FIG. 11



WO 03/005429

PCT/KR2001238

8/20

FIG. 12

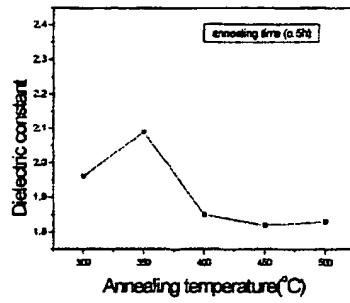
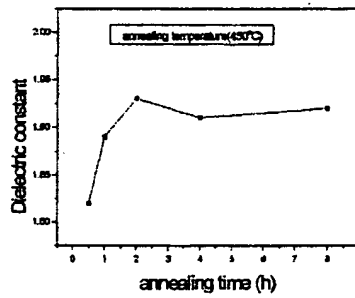


FIG. 13



WO 03/005429

PCT/KR2001/238

9/20

FIG. 14

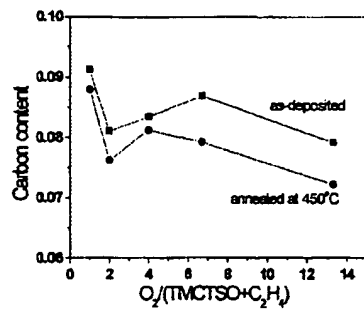
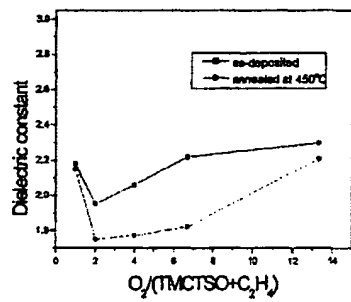


FIG. 15



WO 03/005429

PCT/KR2001/01138

10/20

FIG. 16

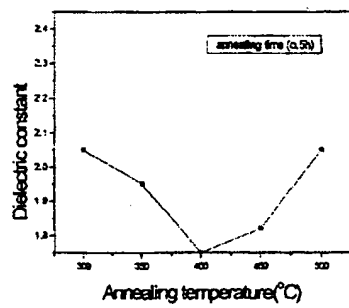
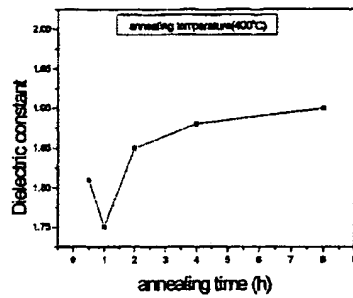


FIG. 17



WO 03/005429

PCT/KR2001/01138

11/20

FIG. 18

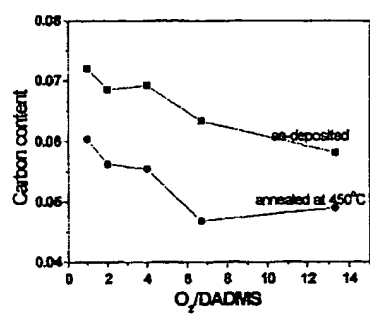
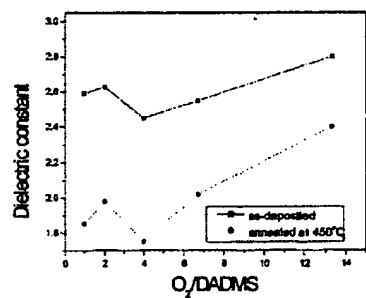


FIG. 19



WO 03/005429

PCT/KR2002/01138

12/20

FIG. 20

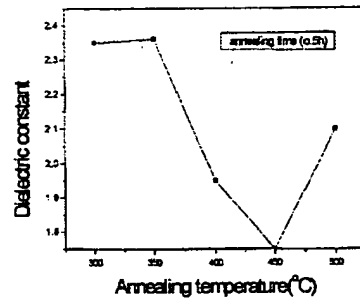
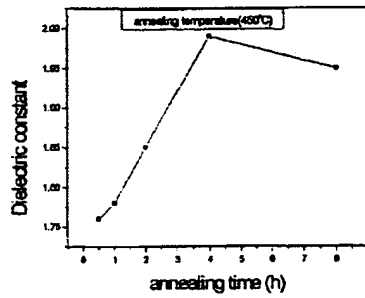


FIG. 21



WO 03/065429

PCT/KR2001238

13/20

FIG. 22

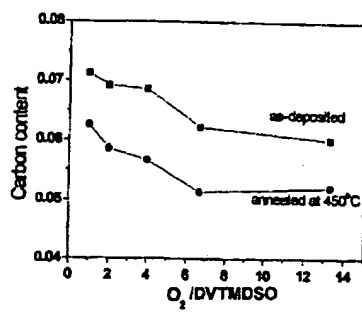
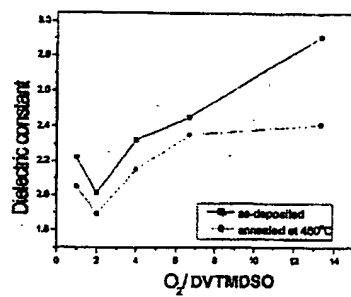


FIG. 23



WO 03/005429

PCT/KR2001/1138

14/20

FIG. 24

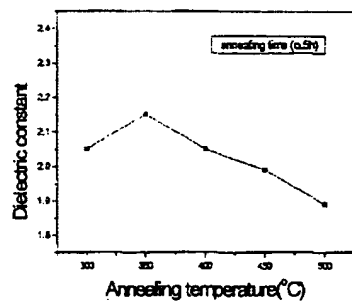
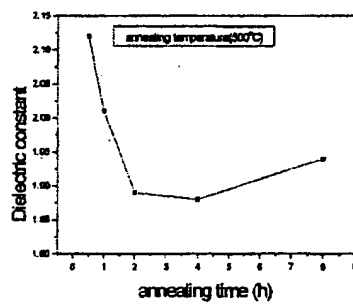


FIG. 25



WO 03/005429

PCT/KR2001/01238

15/20

FIG. 26

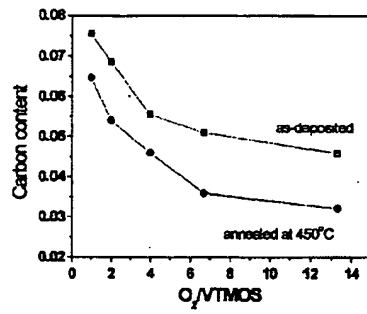
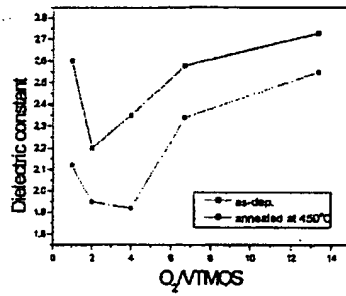


FIG. 27



WO 03/005429

PCT/KR2001/01138

16/20

FIG. 28

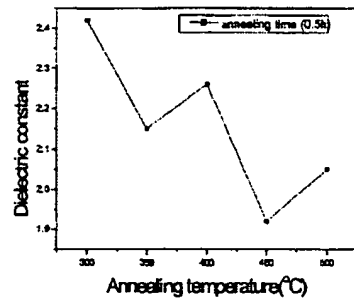
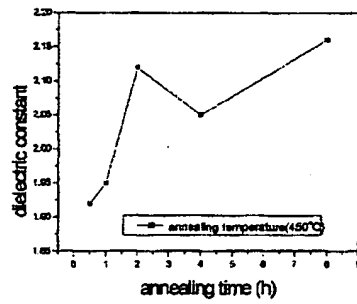


FIG. 29



WO 03/05429

PC7/KR02/01238

17/20

FIG. 30

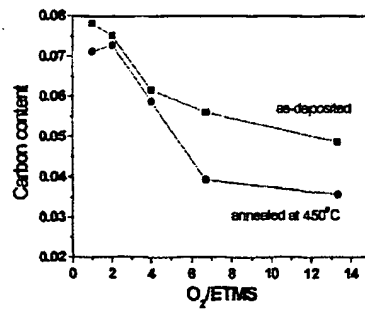
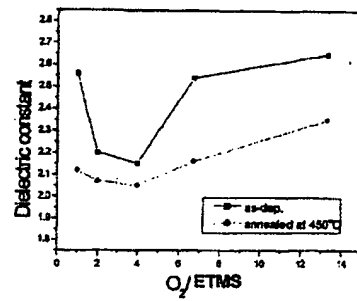


FIG. 31



WO 03/005425

PCT/KR02/01138

18/20

FIG. 32

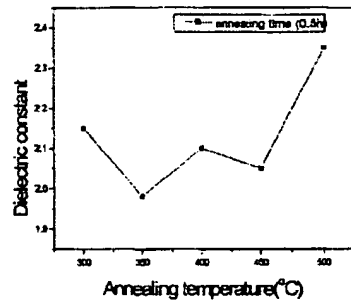
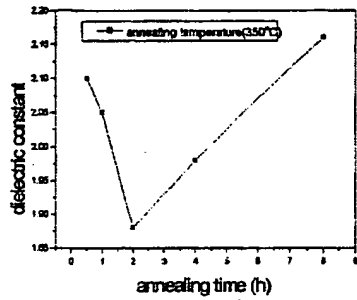


FIG. 33



WO 03/005429

PCT/KR02/01238

19/20

FIG. 34

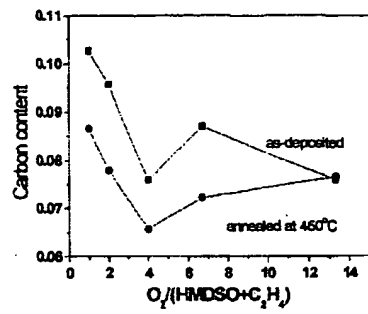
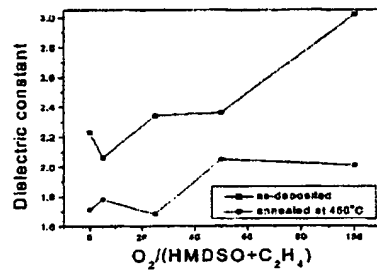


FIG. 35



WO 03/005429

PCT/KR2001/01330

20/20

FIG. 36

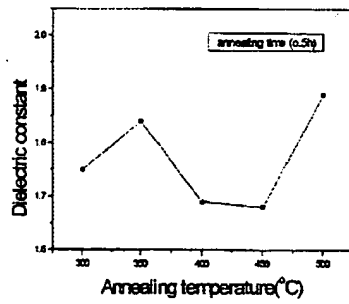
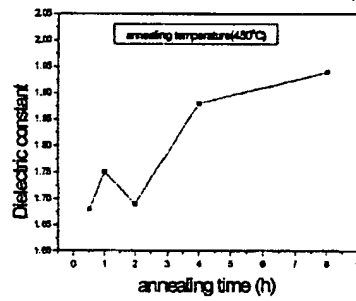


FIG. 37



【手続補正書】

【提出日】平成15年8月6日(2003.8.6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素含有気体プラズマと共に、少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物、又は飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と脂肪族不飽和炭化水素との混合物を用いて化学蒸着を行うことを含む、低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド(SiCO:H)薄膜を製造する方法。

【請求項2】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物と脂肪族不飽和炭化水素との混合比が1:0.1~1:10の比率であることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、1,3,5-トリビニル-1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、アリルジメトキシシラン、エチニルトリメチルシラン、エチニルトリエチルシラン、及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

少なくとも一つのビニル又はエチニル基を有する有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がビニルトリメチルシラン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、アリルジメチルシラン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ビニルトリメトキシシラン、及びエチニルトリメチルシランからなる群から選択されることを特徴とする、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がトリメチルシラン、トリエチルシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、テトラメチルシラン、テトラエチルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン、テトラエチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ビストリメチルシリルメタン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、1,3,5-トリビニル-1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、ヘキサビニルジシロキサン、アリルジメチルシラン、アリルジメトキシシラン、エチニルトリメチルシラン、エチニルトリエチルシラン、及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項6】

飽和有機シリコン又は有機ケイ酸化合物がテトラメチルシラン、ヘキサメチルジシロキサン、及びテトラメチルシクロテトラシロキサンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

脂肪族不飽和炭化水素が $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{HFC}=\text{CFH}$, $\text{F}_2\text{C}=\text{C}=\text{CF}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

CF_2 , $\text{HFC}=\text{CFH}$, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{FC}\equiv\text{CH}$, $\text{FC}\equiv\text{CF}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{HClC}=\text{CClH}$, $\text{Cl}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CCl}_2$, $\text{HClC}=\text{C}=\text{CClH}$, $\text{ClC}\equiv\text{CH}$, $\text{ClC}\equiv\text{CCl}$, $\text{Br}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{HBrC}=\text{CBrH}$, $\text{Br}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CBr}_2$, $\text{HBrC}=\text{C}=\text{CBrH}$, $\text{BrC}\equiv\text{CH}$, $\text{BrC}\equiv\text{CBr}$, $\text{I}_2\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{HIC}=\text{CIH}$, $\text{I}_2\text{C}=\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CI}_2$, $\text{HIC}=\text{C}=\text{CIH}$, $\text{IC}\equiv\text{CH}$, 及び $\text{IC}\equiv\text{CI}$ からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

脂肪族不飽和炭化水素が $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 又は $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

酸素含有気体が O_2 , N_2O , O_3 , H_2O_2 , CO_2 , H_2O 及びこれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

薄膜を $100\sim 500^\circ\text{C}$ 範囲の温度で $0.5\sim 8$ 時間熱処理することを特徴とする、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の方法により製造された低誘電常数を有する水素化されたシリコンオキシカーバイド (SiCO:H) 薄膜。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2002/01238
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC7 1301L 11/23 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (Classification System followed by classification symbols) IPC7 C23C 16/32, C23C 16/30, B32B 3/00 Documentation searched (Ref. to minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched) Electronic data base consulted during the international search (Name of data base and, where practicable, search terms used) USPAT, FPD, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Classifications of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP, A, 0 948 958 (DOY CONFORM CORP.) 04 December 1999 See page 2, line 28 - line 33, page 2, line 48 - page 3, line 1	1, 3, 4, 5, 6, 11
Y	WO, A, 98/1423 (APPLIED MATERIALS INC.) 10 February 1999 See page 4, line 15 - line 25, page 7, line 15 - page 8, line 24, page 9, line 20 - page 10, line 20	1, 3, 4, 5, 6, 11
Y	US, A, 6 147 009 (IBM) 14 November 2000 See the whole document	1
Y	US, A, 6 077 574 (IBM CORP.) 30 June 2000 See the whole document	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Doc. C. <input type="checkbox"/> See patent family member.		
* Special categories of cited documents: "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier applications or patents not published as or after the international filing date "C" documents which may have priority status or which is cited to establish the publication date of claims or prior art "D" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "E" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "F" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "G" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or distinct, he considered to involve an inventive step when the document is taken alone "H" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "I" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 AUGUST 2002 (29.08.2002)		Date of making of the international search report 29 AUGUST 2002 (29.08.2002)
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 123 Dongsong-dong, Seongnam 302-701, Republic of Korea Postoffice No. 32-42-472-7140		Authorized officer SEO, Yoo Han Telephone No. 32-42-481-3722

Form PCT/ISA/210 (to be filled in by the ISA) (July 1998)

フロントページの続き

(74)代理人 100109830

弁理士 福原 淑弘

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 リー、シーウー

大韓民国、キュンサンブクード 790-784、ボハン、ナムーグ、ヒョジャードン（番地なし）、ポストェック、デパートメント・オブ・ケミカル・エンジニアリング

(72)発明者 クワク、サンーキ

大韓民国、キュンサンブクード 790-784、ボハン、ナムーグ、ヒョジャードン、ポストェック・デハクウォン・アパートメント 3-1104

Fターム(参考) 4K030 AA04 AA06 AA09 AA14 BA35 CA02 CA17 DA09 JA10 JA11

SF058 AA10 AC03 AF02 AG01 AH02 BA20 BC04 BC20 BF07 BF26

BF27 BF29 BH01 BJ02